Ueber das
Diphenyldesoxykaffein.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von

Kurt Windisch
aus Greiz.

Halle (Saale)
Buchdruckerei Hohmann
1918.

Referent: Herr Professor Dr. H. Schulze.

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Juli 1918.

Meinen lieben Eltern!

Nachstehende Arbeit wurde in der Pharmazeutischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Halle ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. H. Schulze

auch an dieser Stelle für alle liebenswürdige Anregung und Förderung, die er mir im gesamten Verlauf vorliegender Untersuchungen jederzeit mit Rat und Tat hat zuteil werden lassen, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Theoretischer Teil 7
B. Experimenteller Teil 21
1. Darstellung von Ausgangsmaterial 21
2. Versuch der Barytspaltung des Diphenyldesoxykaffeins 22
3. Bromid des Diphenyldesoxykaffeins 22
4. Aethoxydiphenyldesoxykaffein 22
5. Hydroxydiphenyldesoxykaffein 23
6. Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Aethoxydiphenyldesoxykaffein 24
7. Spaltung des Bromdiphenyldesoxykaffeins mit Salzsäure 25
8. Methylderivat des Phenylbenzylidenmethylhydantoins 26
9. Spaltung des Phenylbenzylidenmethylhydantoins mit Barytwasser 27
10. 1·3·7 Trimethyl 6 diphenyl 2·8 dioxy 4·5 endoxy 1·6-, 4·5 tetrahydropurin 29
11. Methyläther des 1·3·7·Trimethyl 6 diphenyl 2·8 dioxy-4·5 endoxy 1·6, 4·5 tetrahydropurins 30
12. Acetylderivat des 1·3·7·Trimethyl 6 diphenyl 2·8 dioxy-4·5 endoxy 1·6, 4·5 tetrahydropurins 31
13. Oxydation des Hydroxydiphenyldesoxykaffeins . . . 32
14 Spaltung des 1·3·7 Trimethyl 6 diphenyl 2·8 dioxy-4·5 endoxy 1·6, 4·5 tetrahydropurins 33

15. 1 · 3 · 7 Trimethyl 6 diphenyl 2 oxy 4 · 5 endoxy 1 · 6,-4 · 5 tetrahydropurin 34
16. Goldsalz des 1 · 3 · 7 Trimethyl 6 diphenyl 2 oxy 4 · 5-endoxy 1 · 6, 4 · 5 tetrahydropurins 35
17. Oxydation des 1 · 3 · 7 Trimethyl 6 diphenyl 2 oxy 4 · 5-endoxy 1 · 6, 4 · 5 tetrahydropurins 36
18. Reduktion des 1 · 3 · 7 Trimethyl 6 diphenyl 2 oxy 4 · 5-endoxy 1 · 6, 4 · 5 tetrahydropurins 36
19. Spaltung des 1 · 3 · 7 Trimethyl 6 diphenyl 2 oxy 4 · 5-endoxy 1 · 6, 4 · 5 tetrahydropurins 37
20. II. Reaktionsprodukt der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Kaffein 39
21. Perchlorat des Körpers II 40
22. Jodmethylat des Körpers II 40
23. Pikrolonat der Methlammoniumbase des Körpers II . 41
24. Körper II und Phenylmagnesiumbromid 41
25. Spaltung von Körper II mit Barytwasser 41
26. Körper II und Salpetrige Säure 43

Theoretischer Teil.

Vor ca. 10 Jahren hat H. Schulze[1]) die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Kaffein und einige seiner Derivate untersucht. Er fand dabei, daß aus dem Kaffein als bemerkenswertestes und wesentlichstes Reaktionsprodukt ein Körper entsteht, dem die Formel $C_{20}H_{20}ON_4$ zukommt. Analog entsteht aus dem 8 Methylkaffein ein Homologes $C_{21}H_{22}ON_4$. Aus Methoxy- und Aethoxykaffein erhielt er in verwickelter Reaktion als Hauptprodukt denselben Körper von der Formel $C_{26}H_{24}ON_4$.

E. Enkelstroth[2]) hat dann die Umsetzung zwischen Phenylmagnesiumbromid und Kaffein näher untersucht und festgestellt, daß außer dem Körper $C_{20}H_{20}ON_4$ noch ein weiterer entsteht, dem er die Formel $C_{14}H_{18}ON_4$ zuerteilte.

Da sich bei einer Nachprüfung[3]) der Ergebnisse von E. Enkelstroth gezeigt hatte, daß diese Arbeit in einigen Punkten zu berichtigen sei, habe ich die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Kaffein einer erneuten Bearbeitung unterzogen. Es ist mir dabei gelungen, neben den gewöhnlichen Oxydationsprodukten des Phenylmagnesiumbromids, dem Diphenyl und dem Phenol und den schon von H. Schulze beobachteten reichlichen Mengen von Triphenylcarbinol, dessen Bildung weiter unten besprochen werden soll, drei stickstoffhaltige Körper abzuscheiden. Der erste davon ist der schon

[1]) Ber. 40. 1744 ff. (1907).
[2]) Diss. Halle 1910.
[3]) Privatmitteilung von H. Schulze.

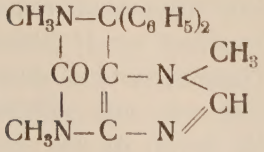
von H. Schulze aufgefundene $C_{20}H_{20}ON_4$, das Hauptprodukt der Reaktion, der zweite der schon von Enkelstroth beschriebene schön kristallisierende Körper, dem er die nicht zutreffende Formel $C_{14}H_{18}ON_4$ beilegt, und endlich habe ich noch ein weiteres Produkt erhalten können, das die Formel $C_{20}H_{20}O_2N_4$ besitzt.

Ich wende mich zunächst dem Körper $C_{20}H_{20}ON_4$ zu, dessen Formel sich von der des Kaffeins dadurch unterscheidet, daß in ihr ein Sauerstoffatom des Kaffeinmoleküls durch zwei Phenylgruppen ersetzt ist. E. Enkelstroth[1]) hat bereits festgestellt, daß diese beiden Phenylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind. Er beobachtete nämlich beim Kochen des Körpers mit 57%iger Jodwasserstoffsäure Diphenylmethan als Nebenprodukt. Da es nahe lag, daß dieser Kohlenwasserstoff erst durch nachträgliche Reduktion zuerst entstandenen Benzophenons gebildet werde, hat er den Körper $C_{20}H_{20}ON_4$ mit konzentrierter Salzsäure bei 200° gespalten. Er fand dabei tatsächlich Benzophenon auf; die Hydrolyse erfolgte nach folgender Gleichung:

$$C_{20}H_{20}ON_4 + 6H_2O = C_{13}H_{10}O + 2CH_3NH_2 + NH_3 + CH_3NH\,CH_2COOH + HCOOH + CO_2.$$

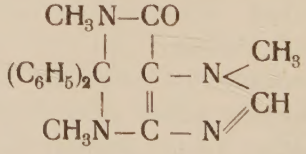
Es entstehen also neben Benzophenon Methylamin, Ammoniak, Sarkosin, Ameisensäure und Kohlensäure, ganz analog, wie das Kaffein nach E. Schmidt mit HCl bei 200° in Methylamin, Ammoniak, Sarkosin, Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt.[2])

Demnach konnten für die Konstitution des Körpers $C_{20}H_{20}ON_4$ folgende zwei Formeln in Betracht kommen:



I.

und



II.

[1]) l. c.

[2]) A. 217. 270. (1883).

Nach Formel I würde er ein Homologes des von Baillie und Tafel[1]) entdeckten Desoxykaffeins sein. E. Enkelstroth entscheidet sich nun auf Grund seiner Untersuchungen für diese Formel, nach der der Körper als 1·3·7 Trimethyl-2 oxy 6 diphenyl 1·6 dihydropurin zu bezeichnen wäre. Einfacher kann man ihn als Homologes des Desoxykaffeins als Diphenyldesoxykaffein bezeichnen.

Im Folgenden werde ich zeigen, daß diese Auffassung des Körpers zutrifft, wenn ich auch in der Deutung der z. T. schon von Enkelstroth erhaltenen Umsetzungsprodukte in einigen wichtigen Punkten zu abweichenden Schlüssen gekommen bin.

Durch Einwirkung von Brom auf das Diphenyldesoxykaffein hatte Enkelstroth bereits ein Bromid erhalten.

$$C_{20}H_{20}ON_4 + 2\,Br = HBr + C_{20}H_{19}ON_4\,Br.$$

Durch Behandeln dieses Bromids mit Natriumaethylat konnte er das Brom glatt durch die Aethoxygruppe ersetzen.

$$C_{20}H_{19}ON_4Br + NaOC_2H_5 = NaBr + C_{20}H_{19}ON_4\,OC_2H_5.$$

Auf Grund einiger irrtümlicher Beobachtungen nahm er an, daß das Brom in eine Phenylgruppe des Diphenyldesoxykaffeins eingetreten sei, während beim Kaffein dieser Eintritt in die 8 Stellung des Purinringes erfolgt.[2])

Es ist mir nun gelungen nachzuweisen, daß auch hier das Brom in die 8 Stellung des Purinringes getreten ist. Ich benutzte dazu die schon öfters gemachte Beobachtung, daß Alkylmagnesiumhalogenide auf Alkoxyverbindungen in der Weise einwirken, daß die Alkoxygruppe durch den Kohlenwasserstoffrest des angewandten Alkylmagnesiumhalogenids ersetzt wird.[3]) Läßt man nämlich in einem höher siedenden Lösungsmittel, am besten in diesem Falle Pseudocumol, auf

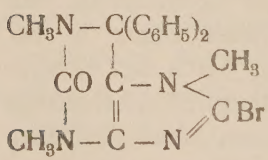
---

[1]) Baillie u. Tafel, Ber. 32. 69. (1899).
I. Tafel, Ber. 32. 3206 (1899).

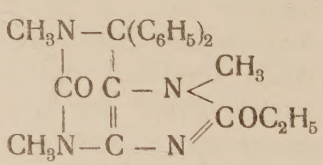
[2]) O. Schultzen, Zeitschr. f. Chem. 1867,64.
E. Fischer A. 215. 264. (1883).

[3]) E. Spaeth, Ber. 47. 766 (1914), M. 35. 319. (1914).
Tschitschibabin u. Jelgasin, Ber. 47. 49. (1914).

das aus dem Bromid erhaltene Aethoxyderivat Phenylmagnesiumbromid einwirken, so erhält man bei der Aufarbeitung einen Körper der Formel $C_{26}H_{24}ON_4$, der sich identisch erweist mit demjenigen Produkt, das H. Schulze durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Aethoxy- und Methoxykaffein erhalten hatte[1]), und das später O. Steffens[2]) und weiter L. Düben[3]) aus Phenylkaffein und Phenylmagnesiumbromid gewonnen hatten. Das 8 Phenylkaffein hatten sie durch Methylieren von 8 Phenyltheophyllin dargestellt, das sie nach der schönen Synthese von W. Traube[4]) aus dem Dimethylcyanacetylharnstoff über das 4 · 5 Diamino 2 · 6 dioxy-1 · 3 dimethylpyrimidin und Kondensieren desselben mit Benzaldehyd aufgebaut hatten. Da im Phenylkaffein nach der Synthese die 8 Stellung des Phenylrestes festgelegt ist, muß sich auch im Körper $C_{26}H_{24}ON_4$ dort eine Phenylgruppe befinden; der Körper ist demnach als Triphenyldesoxykaffein zu betrachten. Aus der Bildung des Triphenyldesoxykaffeins aus dem Aethoxyderivat des Diphenyldesoxykaffeins folgt dann aber für die Aethoxygruppe und damit für das Bromatom des Diphenyldesoxykaffeinbromids die Stellung 8 des Purinringes. Demnach läßt sich die Konstitution dieser Körper in folgender Weise schreiben, wobei nur noch die 6 Stellung der beiden Phenylgruppen fraglich ist, da diese möglicherweise auch in 2 stehen könnten.



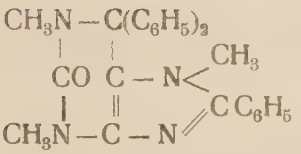
8 Bromdiphenyldesoxykaffein.



8 Aethoxydiphenyldesoxykaffein.

---

[1]) Ber. 40, 1752. (1907).
[2]) O. Steffens, Diss., Halle 1912.
[3]) L. Düben, Diss., Halle 1917.
[4]) Ber. 39. 233. (1906).



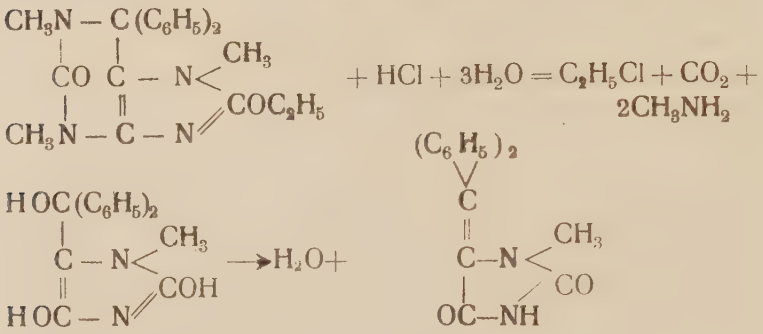
8 Phenyldiphenyldesoxykaffein.

Den Beweis, daß die beiden Phenylgruppen sich in der Stellung 6 befinden, konnte ich folgendermaßen führen.

Enkelstroth hatte bereits durch Erhitzen des Aethoxydiphenyldesoxykaffeins mit konz. Salzsäure auf 150° einen Körper der Formel $C_{17}H_{14}O_2N_2$ erhalten; nebenbei konnte er noch Chloraethyl, Kohlensäure und Methylamin nachweisen. Denselben Körper $C_{17}H_{14}O_2N_2$ habe ich einfacher durch Erhitzen des Diphenyldesoxykaffeinbromids mit konz. Salzsäure auf 130° erhalten. Auch hier erhielt ich neben Bromwasserstoff als Spaltungsprodukte nur Kohlensäure und Methylamin. Aus der ausschließlichen Bildung von Methylamin geht hervor, daß bei der Spaltung der Pyrimidinring des Puringerüstes gesprengt worden ist; bei einer Aufspaltung des Imidazolringes hätten in äquivalenter Menge Methylamin und Ammoniak entstehen müssen.

Der Körper $C_{17}H_{14}O_2N_2$ hat sauere Eigenschaften: er bildet ein ziemlich schwer lösliches Natriumsalz und ein leichter lösliches Kaliumsalz. Durch Behandeln mit Methylsulfat geht er in ein neutrales Produkt der Formel $C_{18}H_{16}O_2N_2$ über, er enthält also eine methylierbare Imidgruppe. Gegen konz. Salzsäure ist der Körper sehr beständig, selbst bei 200° bleibt ein Teil desselben unverändert Eine Aufspaltung, die Aufschluß über seine Konstitution gab, gelang mir dagegen durch Erhitzen mit Barytwasser auf 200°. Als Spaltungsprodukte konnte ich dabei Kohlensäure, Oxalsäure, Methylamin, Ammoniak und Diphenylmethan nachweisen. Der ganze Abbau des Aethoxydiphenyldesoxykaffeins läßt sich folgendermaßen glatt erläutern.

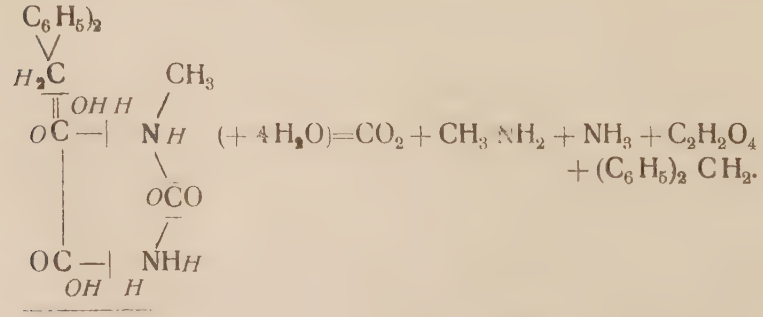
Das Aethoxydiphenyldesoxykaffein zerfällt mit Salzsäure unter Hydrolyse zunächst nach folgender Gleichung:



5 Phenylbenzyliden 1 methylhydantoin.

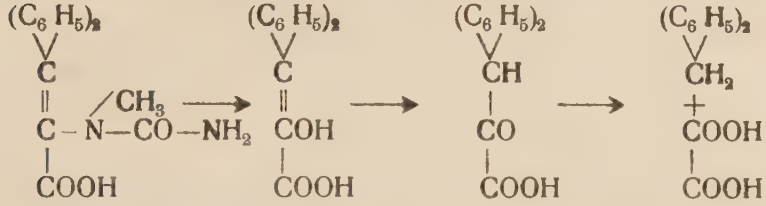
Das zunächst entstandene Zwischenprodukt geht unter Wasserabspaltung und Umlagerung über in das 5 Phenylbenzyliden 1 methylhydantoin. Dieses Hydantoin enthält in 3 Stellung eine Imidgruppe, die sich, wie schon vorher erwähnt wurde, in alkalischer Lösung mit Methylsulfat methylieren läßt. Das so erhaltene 5 Phenylbenzyliden 1 · 3 dimethylhydantoin ist ein neutraler Körper.[1])

Das Hydantoin zerfällt dann beim Erhitzen mit Barytwasser auf 200° unter Hydrolyse in Methylamin, Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure und Diphenylmethan.



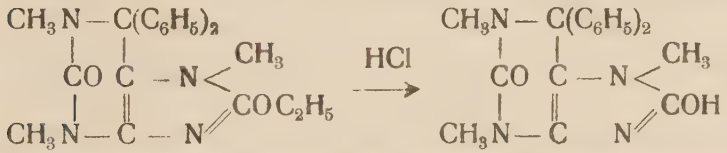
[1]) Vergl. dazu: H. Biltz, Ber. 41. 1381. (1908).

Möglicherweise verläuft die Spaltung so, daß zunächst die Hydantoinsäure entsteht, die dann unter Abspaltung von Kohlensäure, Methylamin und Ammoniak Diphenylbrenztraubensäure liefert, die ihrerseits in Oxalsäure und Diphenylmethan zerfällt.



Durch diesen Abbau des Diphenyldesoxykaffeins ist bewiesen, daß ihm tatsächlich die aufgestellte Formel zukommt.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Aethoxydiphenyldesoxykaffein bei 100° gelingt es, die Aethoxygruppe durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen. In beträchtlichem Maße findet allerdings auch schon bei 100° Bildung des Hydantoinderivates statt.



Bemerkenswert dabei ist, daß das 8 Hydroxydiphenyldesoxykaffein in Alkali unlöslich ist. Es deutet das darauf hin, daß dem Hydroxydiphenyldesoxykaffein wirklich die oben angeführte Strukturformel zukommt, während bei dem entsprechenden Hydroxykaffein eine Umlagerung in die 1·8·7-Trimethylharnsäure eintritt.[1])

Sehr eigenartig verläuft die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das Diphenyldesoxykaffein. Enkelstroth (l. c.) hatte bereits beobachtet, daß Chromsäure und Salpetersäure zu einem Körper oxydieren, dem er die Formel $C_{20}H_{20}O_2N_4$ zuerteilte, und den er als isomer mit dem Hydroxydiphenyldesoxykaffein ansah. Er hatte dann weiter schon die Bildung desselben Körpers als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diphenyl-

[1]) E. Fischer, Ber. 30. 569. (1897).

desoxykaffeinbromids aufgefunden. Ich habe den Körper auch durch Oxydation des 8 Hydroxydiphenyldesoxykaffeins mit Salpetersäure erhalten, was schon darauf schließen ließ, daß der Körper sauerstoffreicher sei. Neue Analysen haben in der Tat gezeigt, daß er ein Sauerstoffatom mehr enthält, daß ihm also die empirische Formel $C_{20}H_{20}O_3N_4$ zukommt.

Demgemäß kommt auch seinem durch Methylierung mit Methylsulfat in alkalischer Lösung entstandenen Methylderivate die Formel $C_{21}H_{22}O_3N_4$ zu.

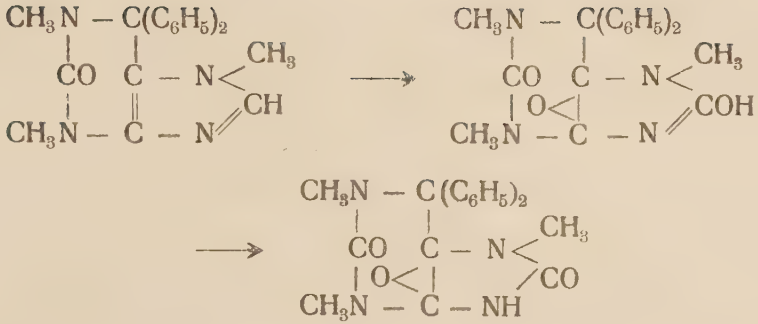
Der Körper $C_{20}H_{20}O_3N_4$ enthält, wie aus der Bildung eines Methylderivates hervorgeht, ein durch Alkyle ersetzbares Wasserstoffatom, durch dessen Ersetzung durch Methyl die saure Natur des Körpers aufgehoben wird. Offenbar enthält also das Oxydationsprodukt eine Imidgruppe, für deren Stellung nur die Stellung 9 des Purinringes in Frage kommen kann. In Stellung 8 muß dann eine Carbonylgruppe stehen.

Gegen Säuren ist das Oxydationsprodukt sehr beständig, selbst beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° bleibt der größte Teil unverändert. Erst durch Anwendung von Baryumhydroxyd bei 220° konnte eine Aufspaltung erzielt werden. Als Spaltungsprodukte konnten Methylamin, Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure und ein Amin der Formel $C_{14}H_{15}N$ festgestellt werden. Dieses Amin erwies sich als identisch mit dem Benzhydrylmethylamin, das Busch und Leefhelm[1]) durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzylidenmethylamin zuerst erhalten hatten.

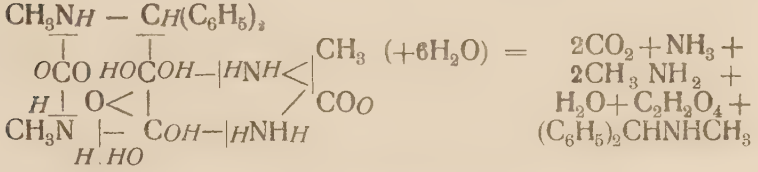
Wir glauben die Strukturformel des Körpers $C_{20}H_{20}O_3N_4$ durch folgendes Symbol erläutern zu sollen, nach dem sich der Körper aus dem Diphenyldesoxykaffein durch Anlagerung eines Sauerstoffatoms an die Stellung 4 · 5 des Purinringes und Oxydation des in 8 befindlichen Wasserstoffatoms zur Hydroxylgruppe und Umlagerung in die Laktamform gebildet hätte.

---

[1]) Ber. 32. 496. (1899).



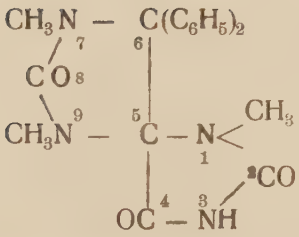
Die beobachteten Spaltungsprodukte lassen sich mit dieser Auffassung gut in Einklang bringen.



Diese Auffassung des Körpers, nach der er als 1 · 3 · 7-Trimethyl 6 diphenyl 2 · 8 dioxy 4 · 5 endoxy 1 · 6, 4 · 5 tetrahydropurin aufzufassen wäre, ist ganz ähnlich der Formel, die E. Fischer[1]) für seine Oxytetramethylharnsäure in Erwägung gezogen hat; allerdings besitzt dieser Körper nach H. Biltz[2]) die Konstitution eines 1 · 3 · 7 · 9 Tetramethylspirodihydantoins. Daß unserem Körper eine diesem ähnliche Konstitution zukomme, halten wir nach dem Verhalten des gleich zu erwähnenden Nebenprodukts bei der Darstellung des Diphenyldesoxykaffeins für nicht wahrscheinlich. Die Spaltung und die sonstigen Eigenschaften des Körpers würden allerdings einer derartigen Formulierung nicht widersprechen, wie aus nachstehender Formel ohne weiteres hervorgeht.

---

[1]) Ber. 32. 496. (1899).
[2]) Ber. 44. 285. (1911).



In naher Beziehung zum Diphenyldesoxykaffein und andererseits zu dem eben besprochenen Oxydationsprodukte steht dann das neu von mir isolierte Produkt der Formel $C_{20}H_{20}O_2N_4$. Dieser Körper besitzt noch aminische Eigenschaften; er löst sich in Säuren leicht auf und gibt ein kristallisierendes Goldsalz.

Durch Reduktion mit Stannochlorid in salzsaurer Lösung geht er in Diphenyldesoxykaffein über, er enthält also noch das unveränderte Purinskelett.

$$C_{20}H_{20}O_2N_4 + Sn\,Cl_2 + 2\,HCl = H_2O + Sn\,Cl_4 + C_{20}H_{20}ON_4$$

Durch Oxydation mit 60%iger Salpetersäure gibt er glatt das Oxydationsprodukt der Formel $C_{20}H_{20}O_3N_4$.

Mit dem Hydroxydiphenyldesoxykaffein, das dieselbe Zusammensetzung zeigt, ist der Körper nicht identisch, wir glauben ihm vielmehr folgende Konstitution zuschreiben zu sollen, nach der er ein 1·3·7 Trimethyl 6 diphenyl 2 oxy-4·5 endoxy 1·6, 4·5 tetrahydropurin darstellen würde (Formel I.).

I. II.

Mit dieser Formel steht der leichte Uebergang einerseits in das Diphenyldesoxykaffein, andererseits in das Oxydationsprodukt (Formel II.) in gutem Einklang. Es würde dann nur Oxydation des in 8 Stellung befindlichen Wasserstoffatoms

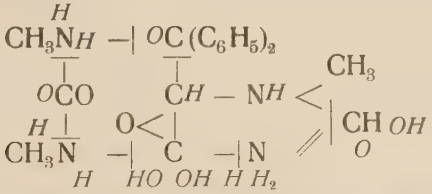
zur Hydroxylgruppe und Umlagerung in die Laktamform anzunehmen sein.

Einen etwas überraschenden Verlauf nimmt die Spaltung des Körpers mit Barytwasser bei 230°. Als Spaltungsstücke konnten nämlich Methylamin, Ammoniak, Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Sarkosin und Benzophenon nachgewiesen werden.

$$2C_{20}H_{20}O_2N_4 + 12H_2O = 5CH_3NH_2 + 2NH_3 + 2CO_2 + 2HCOOH$$

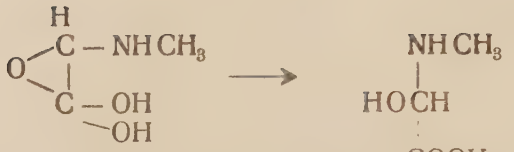
$$+ 2HCOOH + C_2H_2O_4 + 2C_6H_5COC_6H_5 + CH_3NHCH_2COOH.$$

Nach Analogie der Spaltung des Oxydationsprodukts wäre neben der Oxalsäure die Bildung von Benzhydrylmethylamin zu erwarten gewesen. Das unerwartete Auftreten von Sarkosin und Benzophenon zeigt aber, daß die Spaltung in etwas anderem Sinne verlaufen ist. Offenbar wird zunächst bei der Hydrolyse der Pyrimidinring aufgespalten, wobei sich Kohlensäure, Benzophenon und Methylamin bilden. Gleichzeitig wird der Imidazolring geöffnet; dabei entsteht aus dem in 8 Stellung befindlichen Kohlenstoffatom Ameisensäure, aus dem in 9 befindlichen Stickstoffatom Ammoniak in folgendem Sinne:



Der Rest des Moleküls liefert vorübergehend Oxymethylaminoessigsäure, die unter dem Einfluß des Baryumhydroxydes eine Art Canizzaroscher Spaltung in Methylamin, Oxalsäure und Sarkosin erleidet, ähnlich wie die Glyoxylsäure, als deren Derivat ja die hypothetische Oxymethylaminoessigsäure aufzufassen ist, durch Kochen mit Alkalien in Oxalsäure und Glykolsäure zerlegt wird.[1])

[1]) C. Böttinger Ber. 13. 1932. (1880).



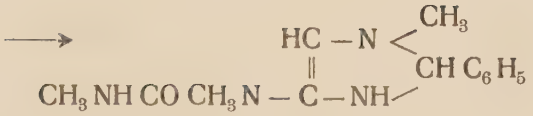
$$2\,CH_3NHC_2H_3O_3 = C_2H_2O_4 + CH_3NHCH_2COOH + CH_3NH_2$$

Oxymethylamino-essigsäure — Oxalsäure — Sarkosin

Was schließlich das schön kristallisierende Produkt anbelangt, dem E. Enkelstroth die Formel $C_{14}H_{18}ON_4$ zuerteilt hatte, so haben neue Analysen ergeben, daß diese Formel in $C_{13}H_{18}ON_4$ abzuändern ist.

Eine restlose Aufklärung der Konstitution des Körpers ist bisher noch nicht gelungen, es scheint aber, daß bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Kaffein neben der Bildung des Diphenyldesoxykaffeins ein anderer Teil eine reduzierende Spaltung erleidet in dem Sinne, daß die in 6 Stellung befindliche Carbonylgruppe als Benzophenon herausgelöst wird, und daß sich intermediär ein Imidazolderivat bildet. Das Benzophenon würde bei weiterer Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid nach der Aufarbeitung Triphenylcarbinol liefern, das tatsächlich in großen Mengen bei der Umsetzung entsteht. Das zuerst entstandene Imidazolderivat könnte dann weiter mit dem Phenylmagnesiumbromid in der Weise reagiert haben, daß sich an die 2·3 Stellung des Imidazolderivates Phenylmagnesiumbromid angelagert hätte.[1]) Bei der Zersetzung mit Wasser würde dann ein 1 Methyl-2 phenyldihydroimidazolyldimethylharnstoff entstanden sein, bei dem der Harnstoffrest in Stellung 4 des Imidazolringes angefügt ist.

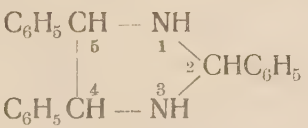
[1]) Vergl. dazu M. Busch, Ber. 38. 1768. (1905).



Der Körper zeigt aminische Eigenschaften, seine Lösung reagiert gegen Lackmus alkalisch, von Salzen wurde das Perchlorat und das Jodmethylat dargestellt, auf Gold- und Platinchlorid wirkt er reduzierend ein. Ein Versuch, ihn durch nochmalige Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid zu verändern, blieb erfolglos, was darauf hindeutet, daß keine an Kohlenstoff gebundene Carbonylgruppe mehr in ihm enthalten ist.

Enkelstroth hat schon beobachtet, daß der Körper durch Salzsäure leicht gespalten wird; er erhielt dabei Benzaldehyd, Methylamin, Ammoniak, Kohlensäure und eine Aminosäure deren Natur er nicht feststellen konnte.

Die leichte Bildung von Benzaldehyd steht gut im Einklange mit der Annahme eines in 2 Stellung phenylierten Imidazolderivates. Derartig substituierte Imidazolderivate werden nämlich sehr leicht aufgespalten; so hat F. Moos gefunden, daß das 1·2·3 Triphenyltetrahydroimidazol durch Säuren leicht unter Bildung von Benzaldehyd gespalten wird[1]); ebenso verhält sich nach Großmann das 2·4·5 Triphenyltetrahydroimidazol[2]), das eine noch größere Aehnlichkeit mit der angenommenen Formel des Körpers $C_{13}H_{18}ON_4$ hat.



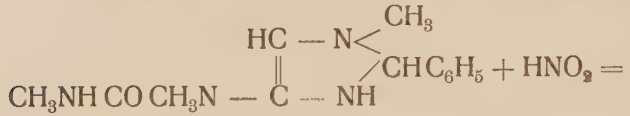
Auch durch Kochen mit Barytwasser wird der Körper leicht aufgespalten. Dabei bildet sich ebenfalls Benzaldehyd, weiter Methylamin, Ammoniak, Kohlensäure und außerdem Sarkosin, dessen Isolierung als Kupfersalz allerdings etwas

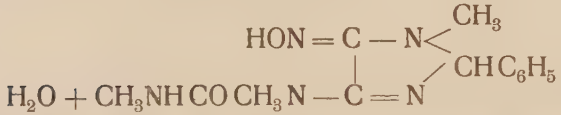
[1]) Ber. 20. 733. (1887).
[2]) Ber. 22. 2299. (1889).

mühsam war. Die Spaltung verläuft nach folgender Gleichung:

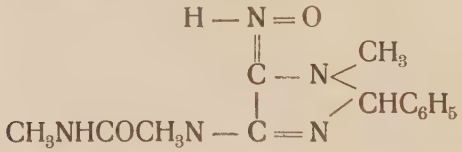
$$C_{13}H_{18}ON_4 + 4H_2O = C_6H_5CHO + CO_2 + NH_3 + 2CH_3NH_2 + CH_3NH\,CH_2\,COOH.$$

Salpetrige Säure wirkt energisch auf den Körper ein.





Dabei ließen sich merkwürdigerweise drei isomere Isonitrosoderivate erhalten. Möglicherweise liegen in den beobachteten drei Körpern einmal die beiden stereoisomeren Oxime vor, während das Auftreten des dritten vielleicht so zu erklären ist, daß es sich um ein Derivat des 5wertigen Stickstoffs handelt folgender Konstitution:



Von Körpern solcher Konfiguration würde auch ein stereoisomeres Paar zu erwarten sein. Methylaether ähnlicher Verbindungen sind bekannt. So haben vor kurzem Semper und Lichtenstadt[1]) je zwei O-Methylaether und zwei N-Methylaether des p. Tolylphenylketoxims isoliert.

Auch diese Isonitrosoderivate werden beim Kochen mit Säuren leicht gespalten, es ließen sich dabei Benzaldehyd und Hydroxylamin nachweisen.

---

[1]) Ber. 51. 928. (1918).

Experimenteller Teil.

Darstellung von Diphenyldesoxykaffein, Körper II und 1 · 3 · 7-Trimethyl 6 diphenyl 2 oxy 4 · 5 endoxy 1 · 6, 4 · 5 tetrahydropurin (Körper III).

Ich brachte, wie von E. Enkelstroth angegeben, eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid mit einer Lösung von Kaffein in Benzol zusammen und zersetzte nach sechsstündigem Kochen und Stehenlassen über Nacht das Reaktionsgemisch mit Eis und Salzsäure, trennte im Scheidetrichter und schüttelte noch zweimal mit je 100 ccm konzentrierter Salzsäure aus. Die vereinigten salzsauren Ausschüttelungen versetzte ich mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion, wobei sich das Diphenyldesoxykaffein abscheidet. Nach dem Absaugen dieses Körpers schüttelte ich das Filtrat sechs- bis achtmal mit Chloroform aus. Nach dem Abdestillieren des größten Teils des Chloroforms schüttelte ich viermal mit etwa 50 ccm 10%iger Salzsäure aus und machte die saure Lösung mit Soda alkalisch. Hierauf wurde mit Aether gesättigt. Nach längerem Stehen kristallisierte Körper III in feinen Nadeln oder in Blättchen aus; Ausbeute wechselnd bis zu 1 g, bisweilen entsteht Körper III überhaupt nicht. Das Filtrat von Körper III extrahierte ich im Hagemannapparat mit Aether, wobei sich aus dem Aether fast stets noch geringe Mengen des Körpers III abschieden. Der Aether wurde abdestilliert, wobei ein Firnis hinterblieb, der allmählich kristallinisch erstarrte und weiter, wie von Enkelstroth angegeben, verarbeitet wurde; ich be-

zeichne dieses Reaktionsprodukt wie Enkelstroth, der es schon früher in der Hand gehabt hat, als Körper II.

Versuch der Barytspaltung des Diphenyldesoxykaffeins

2 g Diphenyldesoxykaffein wurden mit einer Lösung von 8 g Aetzbaryt in 200 ccm Wasser 2 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Oeffnen hatte der Gefäßinhalt benzophenonartigen Geruch angenommen. Es wurde abfiltriert und der Rückstand mit verdünnter Essigsäure behandelt. Dabei zeigte sich nur schwache Kohlensäureentwicklung; der weitaus größte Teil des Materials war offenbar nicht angegriffen. Daher erhitzte ich bei einem zweiten Versuch 3 Stunden auf 230°; auch jetzt erfolgte jedoch keine Spaltung. Das nur wenig angegriffene Material von beiden Versuchen kristallisierte ich aus Alkohol um. Die Schmelzpunktbestimmung zeigte, daß das Ausgangsmaterial unverändert war.

Bromid des Diphenyldesoxykaffeins.

Zwecks Nachprüfung der Analyse stellte ich nach Enkelstroth, Diss. S. 47, das Bromid des Diphenyldesoxykaffeins dar.

Berechnet für $C_{25}H_{19}ON_4Br$ — Mol. Gew. 411,26 —
$C = 58{,}36\%$, $H = 4{,}05\%$, $N = 13{,}66\%$, $Br = 19{,}44\%$.

Brombestimmung nach Carius:
S = 0,2136 g; 0,0972 g Ag Br,
gefunden 19,37% Br.

Brombestimmung nach Baubigny und Chavanne:
S = 0,3870 g; verbraucht zur Titration des abgespaltenen Br 9,4 ccm $\frac{n}{10}$ Ag NO_3,
gefunden 19,42% Br.

Verbrennung:
S = 0,2260 g; 0,4880 g CO_2, 0,1006 g H_2O,
gefunden 58,95% C, 4,98% H.

Aethoxydiphenyldesoxykaffein.

Auch diesen Körper versuchte ich nach den Angaben von Enkelstroth, Diss. S. 49, darzustellen. Volle Umsetzung

des Natriumaethylats mit dem Diphenyldesoxykaffeinbromid erzielte ich jedoch erst bei vierstündigem Erhitzen auf 150—160°. Nach dem Erkalten war in dem braungelb gefärbten Rohrinhalt eine geringe Menge des Reaktionsproduktes bereits auskristallisiert zu sehen. Die Hauptmenge desselben fällte ich durch Verdünnen mit Wasser. Der dabei entstehende kristallinische Niederschlag wurde nach einigem Stehen abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert, wodurch ich den Körper in derben Prismen erhielt. Schmelzpunkt 188/189°. Ausbeute an Rohprodukt aus 10 g Bromid ca. 8 g.

S = 0,2236 g; 0,5746 g CO_2, 0,1308 g H_2O,
gefunden 70,09% C; 6,54% H.
S = 0,2434 g; 31,8 ccm N (21°; 760 mm),
gefunden 15,17% N.
Berechnet für $C_{22}H_{24}O_2N_4$ — Mol. Gew. 376,34 —
N = 14,92%, C = 70,15%, H = 6,42%.

Beim Ansäuern der vom Aethoxyderivat abgesaugten Flüssigkeit fiel noch eine geringe Menge eines gelblichweiß gefärbten Körpers aus, der aus verdünntem Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln kristallisierte, die ganz das Aussehen des Spaltprodukts des Aethoxy- und Bromdiphenyldesoxykaffeins vom Schmelzpunkt 187/188° hatten. Die Schmelzpunktsuntersuchung ergab in der Tat, daß der Körper mit diesem Spaltprodukt identisch ist.

Hydroxykörper aus Aethoxydiphenyldesoxykaffein.

3 g Aethoxydiphenyldesoxykaffein erhitzte ich mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure 1 Stunde im geschlossenen Rohr auf 100°. Nach dem Oeffnen goß ich den Rohrinhalt in Wasser ein und schüttelte mehrmals mit Aether aus. Dabei schied sich auf der Grenzschicht zwischen Aether und Wasser ein weißes kristallinisches Pulver ab, das abgesaugt wurde. Der Aether hinterließ nach dem Abdunsten eine größere Quantität des Hydantoinderivats, das beim Erhitzen des Aethoxykörpers mit Salzsäure auf 150° als Hauptprodukt entsteht, und von

dem im folgenden noch des näheren die Rede sein wird. Zur nochmaligen Reinigung löste ich das weiße Pulver, das das gesuchte Hydroxyderivat darstellte, in Chloroform und schüttelte mit verdünnter Natronlauge aus. Dabei ging nochmals eine kleine Menge des Hydantoins in Lösung. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Chloroforms einen rein weißen Rückstand, der aus Alkohol umkristallisiert wurde; Menge 1,3 g. Schmelzpunkt 258/259°.

Aus verdünntem Alkohol kristallisiert der Körper in langen Nadeln; diese enthalten Kristallflüssigkeit, die auch bei 100° im Vakuum nicht vollständig fortgeht. Analysen, die mit derartigem Material ausgeführt wurden, waren deshalb unbrauchbar.

Aus Methylalkohol kristallisierte der Körper ebenfalls in Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt ohne Krtstallflüssigkeit.

S = 0,2224 g; 0,5626 g CO_2, 0,1166 g H_2O,
gefunden 68,99% C, 5,86% H.

S = 6,2046 g; 29 ccm N (20°, 750 mm),
gefunden 16,29% N.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_2N_4$ — Mol. Gew. 348, 312 —
C = 68,9%, H = 5,78%, N = **16,12%**.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Aethoxydiphenyldesoxykaffein.

1,5 g Magnesiumspähne und 10 g Brombenzol brachte ich mit 30 ccm absolutem Aether zur Reaktion. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Aethers gab ich zu dem Phenylmagnesiumbromid eine Lösung von 5 g Aethoxydiphenyldesoxykaffein in 100 ccm Pseudocumol. Das Gemisch erhitzte ich 3 Stunden im Oelbade auf 160°. Dabei schied sich allmählich an der Wandung des Gefäßes ein dunkelbraunes, fest haftendes Reaktionsprodukt aus. Die Flüssigkeit schüttelte ich mit konzentrierter Salzsäure aus, und das am Kolben sitzende Produkt brachte ich durch Verreiben mit Salzsäure langsam in Lösung. Beim Neutralisieren

der salzsauren Lösung schieden sich an der Gefäßwandung braune Schmieren ab. Diese wurden in Chloroform aufgenommen, das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte und wurde zur vollständigen Abscheidung des Reaktionsproduktes mit Aether versetzt. Der Körper wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte einzeln und in Mischprobe denselben Schmelzpunkt (135/136°) wie aus 8 Phenylkaffein dargestelltes Triphenyldesoxykaffein. Ausbeute an umkristallisiertem Material 2,35 g.

S = 0,2140 g; 0,6018 g CO_2, 0,1137 g H_2O,
gefunden 76,69% C, 5,94% H.

Berechnet für $C_{26}H_{24}ON_4$ — Mol. Gew. 408,23 —
C = 76,39%, H = 5,92%.

Längeres Erhitzen der Mischung ist nicht ratsam, es bildet sich sonst ein Gemisch; offenbar wird dabei die Phenylgruppe z. T. durch den Pseudocumolrest verdrängt.

Spaltung des Bromdiphenyldesoxykaffeins mit Salzsäure.

10 g Diphenyldesoxykaffeinbromid erhitzte ich eine Stunde lang mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure auf 130°. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich Druck von Kohlensäure. Der Rohrinhalt war bräunlich gefärbt und stellte eine klare, wässerige Schicht und ein Harz dar, bisweilen erhielt ich auch eine homogene Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich aus der salzsauren Lösung ein gelber Körper ab, auch das Harz erstarrte bei längerem Stehen zu einer schwefelgelben Masse. Der Körper wurde abfiltriert und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, wobei noch etwas von dem Reaktionsprodukt in den Aether ging. Nach dem Abdestillieren wurde der Rückstand sowie die Hauptmenge des Körpers in Natronlauge gelöst und durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure wieder abgeschieden. Das abgesaugte Produkt wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und so in feinen gelben Nadeln erhalten; Schmelzpunkt 187/188°. Die Mutterlauge dampfte ich ein, wobei sich ein gelbbraun gefärbter Firnis ab-

schied, der sich zum größten Teil in Natronlauge löste. Ich fällte wieder mit Säure und kristallisierte den abgeschiedenen Körper aus Alkohol um, wobei ich farblose Kristalle erhielt, offenbar nicht identisch mit dem Hauptspaltungsprodukt. Aus 10 g Bromid erhielt ich 3,5 g umkristallisiertes Hydantoinderivat und 0,5 g Nebenprodukt. Den Schmelzpunkt des Nebenprodukts fand ich zu 271°, es ist also wohl identisch mit dem Oxydationsprodukt des Diphenyldesoxykaffeins.

Nach dem Ausäthern der salzsauren Lösung extrahierte ich nochmals mit Chloroform. Beim Abdestillieren hinterblieb eine bräunlich gefärbte Masse, die sich zum größten Teil in wenig Aether löste. Beim Verdunsten des Aethers schieden sich farblose Prismen ab, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Eine nähere Untersuchung dieses Produktes mußte unterbleiben.

Endlich lieferte die salzsaure Lösung noch auf Zugabe von Goldlösung eine Kristallisation von Methylamingoldchlorid.

S = 0,5134 g; 0,2736 g Au,

gefunden 53,29% Au.

Berechnet für $CH_5N \cdot HAuCl_4$ Au = 53,10%.

Ammoniak war in der Mutterlauge höchstens in Spuren vorhanden.

Das bei 187/188° schmelzende Hauptprodukt ist identisch mit dem von Enkelstroth bei der Spaltung des Aethoxydiphenyldesoxykaffeins mit Salzsäure bei 150° erhaltenen Körper. Es ist, wie ich in der Einleitung gezeigt habe, als Phenylbenzylidenmethylhydantoin aufzufassen. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind bereits von Enkelstroth angegeben worden. Nachzutragen ist nur noch, daß sein Natriumsalz in überschüssiger Natronlauge schwer löslich ist und deshalb beim Versetzen damit sich als flimmernde Blättchen ausscheidet.

Methylderivat des Phenylbenzylidenmethylhydantoins.

1 g Phenylbenzylidenmethylhydantoin wurde in verdünntem Alkali gelöst. (Bei einem Versuch schied sich das Natriumsalz des Hydantoins in Kristallblättchen aus, die durch Er-

wärmen wieder in Lösung gingen. Bei Anwendung von Kalilauge erfolgte keine Kristallabscheidung.) Die alkalische Lösung wurde längere Zeit mit Methylsulfat geschüttelt, wobei sich ein weißgelber flockiger Niederschlag bildete. Nach einigem Stehen wurde filtriert und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Der Körper kristallisiert in schwach gelblich gefärbten Nadeln und Blättchen vom Schmelzpunkt 161°. Ausbeute 0,9 g.

S = 0,2026 g; 0,5488 g CO_2, 0,1027 g H_2O,
gefunden 73,86% C, 5,67% H.
S = 0,1822 g; 14,9 ccm N (14°; 759 mm),
gefunden 9,71% N.
Berechnet für $C_{18}H_{16}O_2N_2$ — Mol. Gew. 292,15 —
C = 73,93%, H = 5,52%, N = 9,59%.

Spaltung des Phenylbenzylidenmethylhydantoins durch Barytwasser.

2 g Hydantoinkörper, 6 g Aetzbaryt und 200 ccm Wasser wurden in ein stark versilbertes Druckgefäß gebracht, das mit Hilfe einer Bleidichtung verschlossen war. Dieses Gefäß wurde in einen mit Wasser gefüllten Autoklaven eingesetzt den ich 2 Stunden auf 200° erhitzte. Beim Oeffnen des Gefäßes zeigte sich ein weißer Niederschlag, auf der Flüssigkeit waren einige Oeltröpfchen zu sehen, der Gefäßinhalt roch gleichzeitig schwach aminisch und ausgeprägt nach Mandarinen. Ich filtrierte ab, wobei der größte Teil des öligen Produkts auf dem Filter blieb, während der Rest aus der Flüssigkeit durch Aether entfernt wurde. Das Filtrat wurde von überschüssigem Baryt durch Schwefelsäure befreit und die Lösung eingedampft. Auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure fiel ein Niederschlag aus, der durch Kristallisation aus Wasser zerlegt wurde. Neben schön ausgebildeten Oktaedern des Platinsalmiaks konnte aus den leichter löslichen Anteilen Methylaminplatinchlorid isoliert werden.

S = 1,3916 g; 0,6150 g Pt,
gefunden 44,19% Pt.

Berechnet für $(NH_4)_2\,PtCl_6$ Pt = 48,92 %.
S = 1,0704 g; 0,4451 g Pt,
gefunden 41,59 % Pt.
Berechnet für $(CH_5N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ Pt = 41,35 %.

Der filtrierte Rückstand gab beim Verreiben mit Aether an diesen die mandarinenartig riechende Masse ab, die nach dem Abdestillieren des Aethers sich als ein fast farbloses Oel erwies, das beim Einbringen in eine Kältemischung erstarrte; Ausbeute 0,5—0,6 g. Durch Destillation erhielt ich den Körper als farbloses Oel, das bei Zimmertemperatur in langen Kristallen erstarrte. Untersuchung auf Diphenylmethan.

Die mit Aether extrahierte Masse behandelte ich zunächst mit Essigsäure, um etwa entstandenes Bariumkarbonat möglichst zu entfernen. Dabei fand lebhafte Kohlensäureentwicklung statt, der größere Teil blieb aber ungelöst zurück und löste sich erst in verdünnter Salzsäure unter Zurücklassung einer kleinen Menge der mandarinenartig riechenden Substanz, die mit der übrigen vereinigt wurde. Diese salzsaure Lösung wurde zunächst mit Soda etwas abgestumpft und dann mit Natriumacetat versetzt, worauf allmählich ein kleinkristallines Bariumsalz ausfiel; Menge 1,24 g.

Aus einer größeren Quantität des Salzes habe ich freie Säure dargestellt.

Analyse des im Vakuumdampftrockner wasserfrei gemachten Bariumsalzes:

Das Salz wurde mit Schwefelsäure zersetzt und die freigewordene Säure mit Kaliumpermanganat titriert, das entstandene Bariumsultat gewogen.

S = 0,4652 g; verbraucht 41,1 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$.
Berechnet für BaC_2O_4 41,3 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$.
Ba-Bestimmung; 0,4798 g $BaSO_4$.
gefunden 60,67 % Ba.
Berechnet 60,95 % Ba.
Aequivalentgewichtsbestimmung der Säure:
S = 0,1777 g; verbraucht 28,2 ccm $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$.

Daraus berechnet sich das Aequivalentgewicht zu 62,943.
Aequivalentgewicht der Oxalsäure: 62,016.
Demnach lag Bariumoxalat vor.
Analyse des Diphenylmethans:
S = 0,1850 g; 0,6276 g CO_2, 0,1210 g H_2O,
gefunden 92,51 % C, 7,82 % H.
Berechnet für $C_{13}H_{12}$ C = 92,79 %, H = 7,20 %.
Als Spaltungsprodukte stellte ich demnach Diphenylmethan, Methylamin, Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure fest.

1 · 3 · 7 Trimethyl 6 diphenyl 2 · 8 dioxy 4 · 5 endoxy- 1 · 6, 4 · 5 tetrahydropurin.

Die Analyse des durch direkte Oxydation des Diphenyldesoxykaffeins mit Salpetersäure oder Kaliumbichromat oder als Nebenprodukt bei der Bromierung des Diphenyldesoxykaffeins erhaltenen Oxydationsprodukts mit dem Schmelzpunkt 271/272° ergab von den von Enkelstroth angegebenen abweichende Werte.

S	CO_2	H_2O	% C	% H
0,1948 g	0,4690 g	0,0942 g	65,66	5,41
0,2010 „	0,4848 „	0,0998 „	65,78	5,55
0,1932 „	0,4640 „	0,0994 „	65,50	5,75

S = 0,1928 g; 24,8 ccm N (9°; 756 mm), 15,49 % N.
S = 0,1786 g; 23,2 ccm N (12°; 751 mm), 15,37 % N.
Berechnet für $C_{20}H_{20}O_3N_4$ — Mol. Gew. 364,20 —
C = 65,90 %, H = 5,54 %, N = 15,39 %.

Analyse des Silberkaliumsalzes des Oxydationsproduktes.
In der Dissertation von Enkelstroth veröffentlichte Analyse:
S = 0,4952 g; 0,0616 g Ag, 0,0470 g K_2SO_4,
gefunden 12,44 % Ag, 4,26 % K.

Zur Nachprüfung neu hergestelltes Material ergab bei der Analyse folgende Werte:
S = 0,4691 g; 0,0557 g Ag, 0,0431g K_2SO_4,
gefunden 11,88 % Ag, 4,12 % K.

Berechnet für $C_{40}H_{38}O_6N_8$ Ag K — Mol. Gew. 873,4 —
Ag = 12,36%, K = 4,48%

Silbersalz des Oxydationsprodukts.

Der von Enkelstroth gefundene Prozentgehalt an Ag stimmt nicht zu dem berechneten Wert. Auch die Analyse von neu dargestelltem Material ergab kein befriedigendes Resultat.

S = 0,3915; 0,0869 g Ag,
gefunden 22,20% Ag.

Berechnet für $C_{20}H_{19}O_3N_4$ Ag — Mol. Gew. 471,1 —
Ag = 22,91%

Methyläther des 1 · 3 · 7 Trimethyl 6 diphenyl 2 · 8 dioxy 4 · 5 endoxy 1 · 6, 4 · 5 tetrahydropurins.

Die Analyse dieses Körpers, dessen Darstellung in der Enkelstrothschen Dissertation S. 43 ff. beschrieben ist, gab folgende Werte:

S	CO_2	H_2O	%C	%H
0,2086 g	0,5076 g	0,1088 g	66,34	5,84
0,2196 „	0,5358 „	0,1108 „	66,54	5,64
0,2032 „	0,4950 „	0,1068 „	66,44	5,88

S = 0,1900 g; 23,8 ccm N (14°; 770 mm), 15,10% N.
Berechnet für $C_{21}H_{22}O_3N_4$ — Mol. Gew. 378,22 —
C = 66,63%, H = 5,86%, N = 14,82%.

Zu den beiden ersten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen war aus durch Behandlung von Diphenyldesoxykaffein mit konzentrierter Salpetersäure gewonnenem Oxydationsprodukt dargestelltes Material genommen worden. Das Material zu der dritten Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, sowie zu der Stickstoffbestimmung, war hergestellt aus Oxydationsprodukt, welches wir als Nebenprodukt bei der Bromierung des Diphenyldesoxykaffeins erhalten hatten.

Acetylderivat des 1 · 3 · 7 Trimethyl 6 diphenyl 2 · 8 dioxy-4 · 5 endoxy 1 · 6, 4 · 5 tetrahydropurins.

Auch das Acetylderivat des Oxydationsprodukts des Diphenyldesoxykaffeins stellte ich nach den Angaben von Enkelstroth, Dissertation S. 46, wieder dar. Ich fand jedoch, daß die Temperatur von 220° nicht genügt, erhielt das Acetylderivat in guter Ausbeute vielmehr erst bei zweistündigem Erhitzen auf 250—260°. Der Rohrinhalt war bei diesem Versuch bräunlich gefärbt.

Aus verdünntem Alkohol kristallisiert der Stoff in langen flachen Nadeln, aus Methylalkohol erhielt ich ihn in gut ausgebildeten, derben Tafeln.

S = 0,2158 g; 0,5148 g CO_2, 0,1062 g H_2O,
gefunden 65,07% C, 5,51% H.
S = 0,1934 g; 23,4 ccm N (21°; 758 mm),
gefunden 14,01% N.
Berechnet für $C_{22}H_{22}O_4N_4$ — Mol. Gew. 406,22 —
C = 64,99%, H = 5,46%, N = 13,80%.

Oxydation des Hydroxydiphenyldesoxykaffeins.

Das 8 Hydroxydiphenyldesoxykaffein löst sich in 60%iger Salpetersäure auf. Bei gelindem Erwärmen entwickeln sich niedere Oxyde des Stickstoffs. Nach dem Verdünnen mit Wasser fiel ein kristallinischer Niederschlag aus. Das so erhaltene Produkt zeigte nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 270°.

Zur weiteren Kennzeichnung führte ich das Oxydationsprodukt durch Schütteln seiner alkalischen Lösung mit Methylsulfat in die Methylverbindung über. Das so erhaltene Methylderivat zeigte den Schmelzpunkt 208° des Methyläthers des 1 · 3 · 7 Trimethyl 6 diphenyl 2 · 8 dioxy 4 · 5 endoxy 1 · 6,-4 · 5 tetrahydropurins. Demnach entsteht durch Oxydation des hydroxylierten Produkts zweifellos dasselbe Oxydationsprodukt wie bei der direkten Oxydation des Diphenyldesoxykaffeins.

Spaltung des 1 · 3 · 7 Trimethyl 6 diphenyl 2 · 8 dioxy-4 . 5 endoxy 1 · 6, 4 · 5 tetrahydropurins mit Barytwasser.

2 g Material, 10 g Aetzbaryt und 200 ccm Wasser wurden im Druckgefäß 2 Stunden auf 220° erhitzt. Von den ausgeschiedenen festen Reaktionsprodukten filtrierte ich ab und fällte aus der aminisch riechenden Flüssigkeit das überschüssige Bariumhydroxyd mit verdünnter Schwefelsäure, worauf durch Schütteln mit Bariumkarbonat neutralisiert wurde. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat vom Bariumsulfat schied sich beim Einengen in sehr geringer Menge ein Nebenprodukt aus, das wir aus Wasser in gelblichen Kristallen umkristallisierten. Die Ausbeute ist jedoch so gering, daß nähere Untersuchung nicht möglich war.

Aus dem Filtrat vom Nebenprodukt destillierte ich mit Natronlauge Methylamin und Ammoniak in eine Vorlage, die mit verdünnter Salzsäure beschickt war. Die salzsaure Lösung wurde eingedampft und aus dem Rückstand Methylaminhydrochlorid mit absolutem Alkohol herausgelöst. Aus der alkoholischen Lösung ließ sich Methylamingoldchlorid gewinnen, während der aus Ammoniumchlorid bestehende Rückstand in Platinsalmiak überführt wurde.

S = 1,0000 g; 0,5294 g Au,
gefunden 52,94 % Au.

Berechnet für $CH_5N \cdot HAuCl_4$ Au = 53,10 %.

S = 1,1324 g; 0,4958 g Pt,
gefunden 43,78 % Pt.

Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$ Pt = 43,92 %.

Die abgesaugten Reaktionsprodukte wurden mehrfach mit frisch destilliertem Aether verrieben. Der nach dem Verdampfen des Aethers verbleibende ölige Rückstand erstarrte bald kristallinisch. Der Körper löste sich in verdünnter Salzsäure und wurde mit Sodalösung gefällt, worauf er allmählich wieder kristallin wurde; Ausbeute 0,5—0,6 g. Er zeigte den Schmelzpunkt 42°. Bei der Probe nach Lassaigne erwies er sich als stickstoffhaltig.

S = 0,2068 g; 12,4 ccm N (10°; 772 mm),
gefunden 7,34 % N.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N$, Benzhydrylmethylamin, N = 7,11 %.

Die mit Aether extrahierte Masse behandelte ich zunächst mit verdünnter Essigsäure, wobei sich lebhafte Kohlensäureentwicklung bemerkbar machte. Der nun verbleibende Rückstand löste sich in verdünnter Salzsäure; auf Zusatz von Natriumacetat fiel das Bariumsalz wieder kristallinisch aus; Ausbeute 0,7 g. Ich untersuchte auf Bariumoxalat.

Das im Schwefelsäureexsikkator getrocknete Salz wurde in den Vakuumdampftrockner gebracht.

S = 0,4000 g; 0,0159 g H_2O,
gefunden 3,98 % H_2O.

Berechnet für $BaC_2O_4 \cdot \frac{1}{2}\ H_2O$ H_2O = 3,84 %.

Das wasserfreie Material wurde mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt und mit Kaliumpermanganat titriert.

S = 0,3839 g; verbraucht 34,1 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$.

Berechnet für BaC_2O_4 34,1 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$.

Das Gewicht des bei der Titration erhaltenen $BaSO_4$ betrug 0,3969 g, entsprechend einem Bariumgehalt von 60,84 %.

Berechnet für BaC_2O_4 Ba = 60,95 %.

Zur weiteren Identifizierung des Benzhydrylmethylamins stellten wir nach Busch und Leefhelm[1]) dieses Amin dar und führten es über in sein Hydrochlorid ebenso unser Spaltprodukt. Beide Präparate zeigten den von Busch angegebenen Schmelzpunkt 288°. Den Chlorgehalt bestimmte ich durch Titration nach Gay-Lussac.

a) Hydrochlorid des synthetisch erhaltenen Benzhydrylmethylamins.

S = 0,1800 g; verbraucht 7,7 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$,
gefunden 15,17 % Cl.

b) Hydrochlorid des Spaltprodukts.

S = 0,1943 g; verbraucht 8,3 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$,
gefunden 15,15 % Cl.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N \cdot HCl$ Cl = 15,2 %.

[1]) J. pr. [2] 77, 22.

Ferner stellten wir neu dar das Gold- und Platinsalz des Benzhydrylmethylamins.

Das Goldsalz fällt aus der Lösung des Chlorids als ziemlich schwer löslicher Niederschlag aus; durch Kristallisation aus Wasser bekommt man es in gelben Blättchen, die bei 194° unter Aufschäumen schmelzen. Das Goldsalz des nach Busch hergestellten Präparats und das des Spaltprodukts verhielten sich bei der Schmelzpunktsbestimmung genau übereinstimmend.

Analyse des Goldsalzes des bei der Spaltung erhaltenen Benzhydrylmethylamins:

S = 0,4117 g; 0,1504 g Au,
gefunden 36,53 % Au,
Berechnet für $C_{14}H_{15}N \cdot HAuCl_4$ Au = 36,71 %.

Das Platinsalz fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorids als bräunlicher kristalliner Niederschlag aus, der sich in ziemlich viel heißem Wasser löst. Beim Erkalten erhält man lange gelbe Nadeln. Auch hiervon stellten wir Präparate aus synthetischen Material und aus Spaltprodukt her; beide schmolzen bei 206° unter Aufschäumen und Zersetzung.

a) Analyse des aus nach Busch dargestelltem Benzhydrylmethylamin erhaltenen Präparats:

S = 0,6779 g; 0,1642 g Pt,
gefunden 24,22 % Pt.

b) Analyse des Platinsalzes des Spaltprodukts:

S = 0,8582 g; 0,2071 g Pt,
gefunden 24,13 % Pt.

Berechnet für $(C_{14}H_{15}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ Pt = 24,28 %.

Bei der Spaltung des 1·3·7 Trimethyl 6 diphenyl 2·8-dioxy 4·5 endoxy 1·6, 4·5 tetrahydropurins konnte ich demnach Benzhydrylmethylamin, Methylamin, Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure als Spaltstücke nachweisen.

1·3·7 Trimethyl 6 diphenyl 2 oxy 4·5 endoxy 1·6,-4·5 tetrahydropurin.

Dieser als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Kaffein entstehende Körper kristallisiert

aus Wasser bzw. sehr verdünntem Alkohol in winzigen Blättchen oder Nädelchen; Schmelzpunkt 199/200°. Der Körper enthält Kristallflüssigkeit, die er schon bei längerem Stehen z. T. abgibt. Deshalb konnte ihre Menge nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Aceton und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Essigäther, schwer löslich in Wasser und Benzol, unlöslich in Aether.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper ähnlich dem Diphenyldesoxykaffein mit der Farbe des Bichromations auf, beim Verdünnen mit Wasser verschwindet diese Färbung.

S (getrocknet)	CO_2	H_2O	% C	% H
0,1856 g	0,4676 g	0,1010 g	68,71	6,09
0,2156 „	0,5448 „	0,1166 „	68,91	6,05
0,1906 „	0,4796 „	0,1042 „	68,62	6,11

S = 0,2034 g; 27,3 ccm N (10°; 754 mm), 16,06 % N
S = 0,2232 g; 30 ccm N (9° 753 mm), 16,12 % N.
Berechnet für $C_{20}H_{20}O_2N_4$ — Mol. Gew. 348,312 —
C = 68,9 %, H = 5,78 %, N = 16,12 %.

Goldsalz des 1 · 3 · 7 Trimethyl 6 diphenyl 2 oxy 4 · 5 endoxy-1 · 6, 4 · 5 tetrahydropurins.

Das Goldsalz des Körpers III fällt auf vorsichtigen Zusatz von Goldchlorid zur heißen salzsauren Lösung des Körpers kristallinisch aus. Es wird unter Abscheidung von Gold leicht reduziert. Deswegen erwiesen sich auch Kristallisationsversuche aus Methylalkohol als zwecklos. Das Goldsalz zersetzt sich bei 184/185°.

S = 0,3631 g; 0,1057 g Au,
gefunden 29,12 % Au.
Berechnet für $C_{20}H_{20}O_2N_4 \cdot H\,Au\,Cl_4$ — Mol. Gew. 688,25 —
Au = 28,65 %.

Oxydation des 1 · 3 · 7 Trimethyl 6 diphenyl 2 oxy 4 · 5 endoxy-1 · 6, 4 · 5 tetrahydropurins.

1 g Körper III löste ich in 10 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4. Die fast farblose Lösung wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei trübte sich zunächst die gelbgewordene Lösung unter Abscheidung einer kleinen Menge Oel, bald aber erfolgte unter Entfärbung wieder klare Lösung, wobei geringe Gasentwicklung zu beobachten war. Nach beendeter Reaktion wurde mit Wasser verdünnt; dabei fiel ein weißer flockiger Niederschlag aus, der in kurzer Zeit kristallin wurde. Ausbeute an aus Alkohol umkristallisiertem Material 0,9 g. Der Körper schmolz bei 268/269°, wie das Oxydationsprodukt des Diphenyldesoxykaffeins; auch in Mischprobe mit diesem zeigte er denselben Schmelzpunkt.

S = 0,1844 g; 0,4488 g CO_2, 0,0862 g H_2O,
gefunden 65,64% C, 5,35% H.
Berechnet für $C_{20}H_{20}O_3N_4$ — Mol. Gew. 364,20 —
C = 65,90%, H = 5,54%.

Eine Probe des Oxydationsprodukts des 1 · 3 · 7 Trimethyl 6 diphenyl 2 oxy 4 · 5 endoxy 1 · 5, 4 · 5 tetrahydropurins methyliert zeigte den Schmelzpunkt 203° des Methyläthers des Oxydationsprodukts vom Diphenyldesoxykaffein.

Reduktion des 1 · 3 · 7 Trimethyl 6 diphenyl 2 oxy 4 · 5 endoxy-1 · 6, 4 · 5 tetrahydropurins.

In ein Gemisch von 5 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 g Stannochlorid trug ich 1 g Körper III ein. Dieser löste sich mit schwach rötlicher Färbung auf, einige dabei sich bildende Klümpchen wurden durch Zerreiben mit dem Glasstab verteilt. Nach kurzer Zeit schied sich eine weiße Kristallmasse ab. Die Mischung blieb ungefähr 1 Stunde stehen; dann wurde mit Wasser verdünnt und so viel Natronlauge hinzugegeben, daß das Zinn wieder in Lösung ging. Die trübe Mischung zog ich mit Chloroform aus. Die filtrierten Auszüge hinterließen beim Abdunsten eine weiße Kristall-

masse, die in Alkohol ziemlich schwer löslich war; Ausbeute 0,8 g. Das Reaktionsprodukt zeigte einzeln und in Mischprobe den Schmelzpunkt des Diphenyldesoxykaffeins.

Spaltung des 1 · 3 · 7 Trimethyl 6 diphenyl 2 oxy 4 · 5 endoxy-1 · 6, 4 · 5 tetrahydropurins mit Bariumhydroxyd.

2 g Material erhitzte ich im Autoklaven mit einer Lösung von 10 g Aetzbaryt in 200 ccm Wasser 2 Stunden auf ca. 230°. Beim Oeffnen des Druckgefäßes zeigte sich Geruch nach Benzophenon sowie nach Methylamin und Ammoniak. Es wurde filtriert und die abgesaugten Reaktionsprodukte mehrfach mit Aether verrieben. Das nach dem Abdestillieren des Aethers verbleibende Oel erstarrte auf Zugabe einer Spur Benzophenon sofort kristallinisch. Durch Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin verwandelte ich den Körper in sein Oxim, welches den Schmelzpunkt des Benzophenonoxims zeigte.

Der nach der Entfernung des Benzophenons mit Aether verbleibenee Rückstand löste sich in verdünnter Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung. Beim Abstumpfen der Säure mit Natriumacetat fiel eine geringe Menge von Bariumoxalat aus.

S = 0,3631 g; 0,0143 g H_2O,
gefunden 3,94% H_2O.

Berechnet für $BaC_2O_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ $H_2O = 3,84\%$

Das wasserfreie Material erhitzte ich mit verdünnter Schwefelsäure und titrierte die freigewordene Oxalsäure mit Kaliumpermanganat.

S = 0,3482 g; verbraucht 30,55 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$.
Berechnet für BaC_2O_4 30,95 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$.

Das bei der Titration erhaltene $BaSO_4$ wog 0,3608 g; gefunden 60,96% Ba.

Berechnet für BaC_2O_4 Ba = 60,95%.

Aus der vom Benzophenon, Bariumkarbonat und -oxalat abfiltrierten Flüssigkeit destillierte ich Ammoniak und Methylamin in eine Vorlage mit verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung wurde eingedampft und die Chloride mit absolutem

Alkohol getrennt. Aus der Lösung des Rückstandes in Wasser fällte ich Ammoniak mit Platinchlorwasserstoffsäure, aus der alkoholischen Lösung verjagte ich den Alkohol und versetzte mit salzsaurer Goldchloridlösung. Beim Einengen kristallisierten die langen Nadeln des Methylamingoldchlorids aus.

S = 1,4057 g; 0,6116 g Pt,
gefunden 43,50% Pt.
Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$ Pt = 43,92%.
S = 0,9190 g; 0,4851 g Au,
gefunden 52,78% Au.
Berechnet für $CH_5N \cdot HAuCl_4$ Au = 53,1%.

Nach der Entfernung von Methylamin und Ammoniak fällte ich den überschüssigen Baryt mit Schwefelsäure und neutralisierte den Ueberschuß an Säure durch Schütteln mit Bariumkarbonat. Es wurde filtriert und zur Trockene gedampft. Den Rückstand nahm ich in wenig Wasser auf und filtrierte beim Eindampfen ausgeschiedenes Bariumkarbonat ab. Zu der Lösung wurde nun Alkohol gegeben und zum Sieden erhitzt, wobei sich ein weißer kristallinischer Niederschlag abschied, der sich bei der Analyse als Bariumformiat erwies. Auch zeigte seine Lösung in Wasser für Ameisensäure kennzeichnende reduzierende Eigenschaften. Mit Sublimatlösung erhielt ich Abscheidung von Kalomel, und Silbernitratlösung wurde ebenfalls reduziert.

S = 0,5191 g; 0,5804 g $BaSO_4$.
gefunden 60,12% Ba.
Berechnet für $Ba(HCO_2)_2$ Ba = 60,41%.

Ich führte weiter eine Ameisensäurebestimmung aus. Die Lösung des Bariumformiats machte ich mit Soda alkalisch und erhitzte mit einem Ueberschuß von Kaliumpermanganat. Nach dem Erkalten setzte ich Jodkalium hinzu und titrierte das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat.

S = 0,2202; zur Oxydation verbraucht
40,51 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$.
Berechnet 38,84 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$.

Der nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibende Rückstand des Filtrats vom Bariumformiat wurde mit Kupferoxyd behandelt, welches dabei mit dunkelblauer Farbe in Lösung ging. Beim Einengen schieden sich neben blauen Kristallen noch erhebliche Mengen Bariumformiat ab, welches wir durch Lösen in kaltem Alkohol von dem Kupfersalz trennten. Beim Umkristallisieren wiederholte sich die Abscheidung von Bariumformiat noch mehrfach, sodaß es nur mit großer Mühe gelang, das Kupfersalz rein zu erhalten. Die Analyse erwies dieses als Sarkosinkupfer.

S = 0,5480 g; 0,0720 g H_2O,
gefunden 13,14% H_2O.
Berechnet für $Cu(C_3H_6O_2N)_2 \cdot 2H_2O$ $H_2O = 13,07\%$.
S (getrocknet) = 0,4750 g; 0,1571 g CuO,
gefunden 26,42% Cu.
Berechnet für $Cu(C_3H_6O_2N)_2$ $Cu = 26,53\%$.

Da es nicht ausgeschlossen erschien, daß unter den bei der Spaltung des Körpers III obwaltenden Druck- und Temperaturverhältnissen das Bariumoxalat aus Bariumformiat unter Abspaltung von Wasserstoff, analog der Bildung von Alkalioxalat beim Schmelzen von Alkaliformiat, hätte entstanden sein können, so erhitzte ich 1 g Ameisensäure mit einer Lösung von 10 g Aetzbaryt in 200 ccm Wasser 2 Stunden auf 230°. Es stellte sich jedoch heraus, daß Bariumoxalat unter diesen Bedingungen nicht gebildet wurde.

Demnach konnte ich bei der Spaltung des 1·3·7 Trimethyl 6 diphenyl 2 oxy 4·5 endoxy 1·6, 4·5 tetrahydropurins Benzophenon, Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Methylamin, Ammoniak und Sarkosin als Spaltstücke nachweisen.

II. Reaktionsprodukt der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Kaffein.

Dieser schön kristallierende Körper, dessen Schmelzpunkt ich bei 145° fand, entspricht in seinen Eigenschaften den Angaben, die Enkelstroth bereits darüber gemacht hat. Ich erhielt aber bei der Analyse andere Werte, die zu der Formel $C_{13}H_{18}ON_4$ führen.

S	CO_2	H_2O	% C	% H
0,1946 g	0,4522 g	0,1296 „	63,38	7,45
0,1966 „	0,4572 „	0,1296 „	63,42	7,37
0,1986 „	0,4620 „	0,1314 „	63,44	7,40

S = 0,1684 g; 31,6 ccm N (12°; 769 mm), 22,74 % N.
S = 0,1704 g; 33,2 ccm N (11°; 743 mm), 22,89 % N.
Berechnet für $C_{13}H_{18}ON_4$ — Mol. Gew. 246,18 —
C = 63,36 %, H = 7,37 %, N = 22,76 %.

Perchlorat des Körpers II.

Das Salz wurde erhalten durch vorsichtige Neutralisation einer wässrigen Lösung von Körper II mit Ueberchlorsäure. Es kristallisiert aus Wasser in Nadeln, die in heißem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Das Perchlorat schmilzt bei 182°.

S = 0,2608 g; 0,3134 Nitronperchlorat,
gefunden 10,33 % Cl.
Berechnet für $C_{13}H_{18}ON_4 \cdot HClO_4$ — Mol. Gew. 346,65 —
Cl = 10,23 %.

Jodmethylat des Körpers II.

2 g Material erhitzte ich im geschlossenen Rohr mit 5 ccm Jodmethyl 1 Stunde auf 100°. Das Reaktionsprodukt erstarrte allmählich kristallinisch. Nach dem Auswaschen mit absolutem Aether führte ich eine Jodbestimmung aus.

Zu einer abgewogenen Menge Jodmethylat gab ich 20 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ und ermittelte durch Rücktitration mit $\frac{n}{10}$ NH_4CNS die zur Jodfällung verbrauchte Menge $AgNO_3$.

S = 0,3203 g; verbraucht 8,23 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$,
gefunden 32,61 % J.
Berechnet für $C_{13}H_{18}ON_4 \cdot CH_3J$ — Mol. Gew. 388,18 —
J = 32,70 %.

Das Ammoniumsalz ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich, es zerfließt an der Luft.

Pikrolonat der Methylammoniumbase des Körpers II.

Eine Lösung von Jodmethylat des Körpers II in Wasser wurde mit einer wässrigen Lösung von Pikrolonsäure im Ueberschuß versetzt. Allmählich fiel ein kanariengelber Niederschlag aus, der aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Das Salz schmilzt bei 144/145° unter Aufschäumen.

S = 0,1842 g; 32,2 ccm N (9°; 752 mm),
gefunden 20,94 % N.
Berechnet für $C_{24}H_{28}O_6N_8$ — Mol. Gew. 524,30 —
N = 21,38 %.

Es ist noch zu bemerken, daß Körper II selbst mit Pikrolonsäure keine Fällung gab.

Körper II und Phenylmagnesiumbromid.

Zu einer Grignard-Lösung, dargestellt aus 4 g Magnesium, 25 g Brombenzol und 75 ccm absolutem Aether, wurde eine Lösung von 5 g Körper II in absolutem Aether gegeben; es bildete sich ein weißlicher, voluminöser Niederschlag. Das Reaktionsgemisch erhielt ich einige Stunden im Sieden, zersetzte es nach dem Erkalten mit Eis und konzentrierter Salzsäure und gab Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion hinzu. Dann wurde mit Chloroform ausgeschüttelt Aus den vereinigten Chloroformauszügen ließen sich nach dem Verdampfen $3^1/_2$ g Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 145° wiedergewinnen.

Spaltung von Körper II mit Barytwasser.

4 g Körper II kochte ich mit 16 g Aetzbaryt und 300 ccm Wasser mehrere Stunden am Rückflußkühler unter Vorlage eines Peligotrohres zur Absorption entweichender Ammoniak- und Methylamindämpfe. Dabei trübte sich die Lösung durch ausgeschiedenes Bariumkarbonat, und Oeltröpfchen schieden sich ab. Das Reaktionsgemisch roch kräftig nach Benzaldehyd, sowie nach Ammoniak und Methylamin. Es wurde ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Aethers der Benzaldehyd mit Hydrazinsulfat in Benzalazin verwandelt.

S = 0,2070 g; 23,3 ccm N (10°; 752 mm),
gefunden 13,30 % N.
Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$ N = 13,46 %.

Das ausgeätherte Reaktionsgemisch wurde nun filtriert. Der auf dem Filter verbleibende weiße Niederschlag erwies sich als Bariumkarbonat; er löste sich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung ohne Rückstand in verdünnter Essigsäure. Das Filtrat wurde zur Entfernung von Ammoniak und Methylamin auf die Hälfte seines Volums eingedampft, das Destillat in vorgelegter Salzsäure aufgefangen und mit dem Inhalt des Peligotrohres vereinigt. Die salzsaure Lösung wurde zur Trockne gedampft und die Choride mit absolutem Alkohol getrennt. Aus dem Rückstand ließ sich Platinsalmiak gewinnen, während aus der alkoholischen Lösung nach dem Verjagen des Alkohols und Einengen auf eine kleine Menge nach Zusatz von salzsaurer Goldchloridlösung Methylamingoldchlorid kristallisierte.

S = 1,7970 g; 0,7880 g Pt,
gefunden 43,85 % Pt.
Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$ Pt = 43,92 %.
S = 0,5038 g: 0,2662 g Au,
gefunden 52,84 % Au.
Berechnet für $CH_5N \cdot HAuCl_4$ Au = 53,10 %.

Nach der Entfernung von Methylamin und Ammoniak wurde zur Fällung des überschüssigen Baryts, und um durch Oxydation des Benzaldehyds entstandene Benzoesäure in Freiheit zu setzen, Schwefelsäure in geringem Ueberschuß zugesetzt. Das Filtrat vom Bariumsulfat wurde zur Entfernung der Benzoesäure ausgeäthert und darauf durch Schütteln mit Bariumkarbonat neutralisiert. Es wurde filtriert, fast zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd behandelt, welches unter Entstehung einer tiefblau gefärbten Lösung aufgenommen wurde. Diese ließ ich im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure eindunsten. Dabei bildeten sich allmählich Kristalle von Sarkosinkupfer, welches durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt werden mußte,

da dem Kupfersalz vermutlich noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial beigemengt war, dessen Zersetzung die Abscheidung von Cu_2O bewirkte.

S = 0,4958 g; 0,0652 g H_2O,
gefunden 13,15 % H_2O.
Berechnet für $(C_3H_6O_2N)_2Cu \cdot 2H_2O$
H_2O = 13,07 %.

S (wasserfrei) = 0,4213 g; 0,1410 g CuO,
gefunden 26,74 % Cu.
Berechnet für $(C_3H_6O_2N)_2Cu$ Cu = 26,53 %.

Aus dem Filtrat vom Kupfersulfid wurde das Sarkosin in Form seines Platindoppelsalzes wieder abgeschieden.

S = 0,6398 g; 0,0476 g H_2O,
gefunden 7,11 % H_2O.
Berechnet für $(C_3H_7O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$
H_2O = 7,44 %
S (wasserfrei) = 0,5922 g; 0,1978 g Pt,
gefunden 33,41 % Pt.
Berechnet für $(C_3H_7O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ Pt = 31,19 %.

Körper II und Salpetrige Säure.

5 g Körper II wurden in 50 ccm doppeltnormaler Essigsäure gelöst und 5 g Natriumnitrit zugegeben, wobei sich geringe Gasentwicklung zeigte. Beim Erwärmen trübte sich die Flüssigkeit plötzlich von oben nach unten, und nach einiger Zeit fand unter lebhafter Gasentwicklung die Abscheidung eines amorphen, z. T. öligen Niederschlags statt, der allmählich kristallinisch erstarrte. Das Reaktionsprodukt löste sich in Alkohol. Beim Wiederauskristallisieren schieden sich neben langen feinen, weißgelblich gefärbten Nadeln noch derbe Kristalle ab, und es kostete nicht geringe Mühe, die beiden Kristallisationen durch Sieben und Auslesen zu trennen.

Die nadelförmigen Kristalle wurden bis zur Konstanz des Schmelzpunkts umkristallisiert. Der Körper zeigte den Schmelzpunkt 200°.

S = 0,1907 g; 0,3994 g CO_2, 0,1044 g H_2O,
gefunden 57,12 % C, 6,12 % H.
S = 0,1737 g; 37,1 ccm N (7°; 760 mm),
gefunden 26,04 % N.
Berechnet für $C_{13}H_{17}O_2N_5$ — Mol. Gew. 275,19 —
C = 56,69 %, H = 6,23 %, N = 25,45 %.

Die derben Kristalle wurden ebenfalls umkristallisiert. Dabei zeigte sich, daß das Produkt noch nicht einheitlich war. Zunächst kristallisierten schwach bräunlich gefärbte derbe Kristalle aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderten. Dieser liegt bei 168°.

S = 0,2040 g; 0,4298 g CO_2, 0,1122 g H_2O,
gefunden 57,46 % C, 6,15 % H.
S = 0,1595 g; 34,5 ccm N (9°; 757,5 mm),
gefunden 26,08 % N.

Aus den Mutterlaugen der ersten Kristallisation schieden sich beim Abdunsten neben den bräunlichen Kristallen gelbe derbe Kristalle ab. Beide Sorten von Kristallen ließen sich durch mechanisches Auslesen von einander trennen.

Die gelben Kristalle zeigten nach mehrmaligem Umkristallisieren ebenfalls den Schmelzpunkt 168°.

S = 0,1806 g; 40 ccm N (19°; 764 mm),
gefunden 26,03 % N.

Ein Gemisch der beiden Modifikationen schmolz bei 147°. Demnach sind beide Oxime nicht identisch.

Zum gleichen Schlusse führte die optische Untersuchung, für die ich Herrn Professor F. v. Wolff auch an dieser Stelle verbindlichst danke. Herr Professor F. v. Wolff hatte die Güte, mir folgendes darüber mitzuteilen:

Die orientierende Voruntersuchung der beiden Körper hat zu folgendem Resultat geführt:

1. Schwach bräunlich gefärbter Körper.

Die Kristalle sind tafelförmig entwickelt. Auf der Tafelfläche beobachtet man eine orientierte Auslöschung. Senkrecht zur Tafelfläche steht die erste positive Mittellinie nahezu senkrecht. Die Axen erscheinen in Luft randlich im Gesichtsfeld. Die Dispersion

der Axen ist sehr groß und zwar $\varrho > v$. Beim Drehen der Kristalle in Methylenjodid um die Normale zur Axenebene bleibt die Auslöschung nicht orientiert; ebensowenig ist die Auslöschung orientiert beim Drehen um die zur vorigen Richtung senkrechte Zonenaxe. Aus diesem Grunde dürfte der Kristall triklin sein.

2. Gelber Körper.

Nadelförmige bis säulenförmige Kristalle mit einseitiger Zuschärfung des Kopfes. Auch hier ist eine Fläche mehr tafelförmig entwickelt. Die Auslöschung auf dieser Fläche ist schief zur Längserstreckung. Eine optische Axe steht schief zur Tafelfläche. Die Auslöschung ist schief in der Zone der Längserstreckung und auch senkrecht dazu, wie man beim Drehen in Methylenjodid feststellen kann. Diese Merkmale sprechen für das trikline Kristallsystem. Die triklinen Abweichungen sind größer als beim vorigen Körper. Auch die Formenbegrenzung ist eine andere, soweit man ohne Messung urteilen kann. Der Körper besitzt einen merklichen Pleochroismus zwischen gelb und farblos.

Da die Formenbegrenzung und optische Orientierung verschieden ist, möchte ich beide Körper als von einander verschieden ansprechen.

Lebenslauf.

Am 27. August 1890 wurde ich, Kurt Johannes Windisch, in Greiz als Sohn des Fürstlichen Landesgeometers Robert Windisch und dessen Gemahlin Bertha geb. Voigtsberger geboren. Ich bin evangelisch-lutherischer Konfession; meine Schulbildung erhielt ich auf dem Gymnasium meiner Heimatstadt.

Nach bestandener Reifeprüfung studierte ich ein Semester in Kiel und zwei Semester in Greifswald Mathematik und Naturwissenschaften. Ostern 1913 kam ich nach Halle, und hier widmete ich mich vornehmlich dem Studium der Chemie. Am 7. Mai 1915 bestand ich das Verbandsexamen, am 2. August 1917 die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker. Seit dem Sommersemester 1916 war ich Assistent am Chemischen Institut der Universität. Während dieser Zeit begann ich vorliegende Arbeit, die im Sommersemester 1918 beendet wurde.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Dozenten:

In Kiel: Harms, Heffter, Landsberg, Lohmann, Reinke, Rinne.

In Greifswald: Auwers, Engel, Herweg, Mandel, Mie, Müller, Philipp, Rehmke, Schöne, Schreber.

In Halle: Boeke, Dorn, Karsten, Menzer, K. Schmidt, H. Schulze, Stammler, Taschenberg, Tubandt, Vorländer, Waetzoldt, Walther, Wangerin, Wiedenfeld, Ziehen.

Ihnen allen sei an dieser Stelle mein herzlichster Dank abgestattet für die Belehrung und Anregung, die ich von ihnen empfangen habe.